

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-260628

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月23日

C 08 J 7/04
B 32 B 27/30
C 08 J 7/007446-4F
6762-4F
7446-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 プラズマ重合膜被覆熱可塑性樹脂成形体

⑯ 特 願 昭59-116562

⑰ 出 願 昭59(1984)6月8日

⑱ 発 明 者 田 口 俊 晴 木更津市清見台南三丁目2番地2号
⑲ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 津 国 肇 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

プラズマ重合膜被覆熱可塑性樹脂成形体

2. 特許請求の範囲

熱可塑性樹脂成形体と、該成形体の表面を被覆するプラズマ重合膜とから成るプラズマ重合膜被覆熱可塑性樹脂成形体において、該熱可塑性樹脂成形体が、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂から選ばれる1種又は2種以上の樹脂成形体であり、かつ、該プラズマ重合膜が、テトラフルオロエチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、塩化ビニル、塩化ビニリデンから選ばれる1種又は2種以上をモノマーとするプラズマ重合膜であることを特徴とするプラズマ重合膜被覆熱可塑性樹脂成形体。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、プラズマ重合膜被覆熱可塑性樹脂成形体に関し、更に詳しくは、ガスバリアー性、非

透湿性、液体遮断性が優れ、製造時における生産性が高いプラズマ重合膜被覆熱可塑性樹脂成形体に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂は、各種の分野において広く使用されている。

しかしながら、これらの熱可塑性樹脂は、ガスバリアー性、非透湿性に劣っているため、これらの樹脂で食品包装容器、炭化水素の保存容器等を製造した場合、内容物が酸化したり、容器自体が劣化する等の問題を引き起している。

このような事態を回避するため、これら熱可塑性樹脂成形体の表面をガスバリアー性の優れた樹脂で被覆する方法が行なわれているが、しかし、この方法には、①積層されている2層間で剥離現象が起りやすい、②製造工程が複雑になる等の欠点が生ずる。

また、特開昭55-80439号公報に開示されているように、熱可塑性樹脂成形体の上にプラズマ重合

法で高分子薄膜を形成する方法も提案されている。しかしながら、この方法で得られたプラズマ重合膜では、①ガスバリアー性が不十分である、②プラズマ重合における反応速度が遅いため生産性が低くなるという問題を避けえない。

〔発明の目的〕

本発明は、上記した問題点を解消し、ガスバリアー性、非透湿性、耐摩耗性、耐薬品性が優れていると共に生産性も高いプラズマ重合膜被覆熱可塑性樹脂成形体の提供を目的とする。

〔発明の概要〕

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、後述する熱可塑性樹脂成形体の表面に、後述するモノマーを用いてプラズマ重合膜を形成すると、上記課題が達成できるという事実を見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のプラズマ重合膜被覆熱可塑性樹脂成形体は、熱可塑性樹脂成形体と、該成形体の表面を被覆するプラズマ重合膜とから成るプラズマ重合膜被覆熱可塑性樹脂成形体において、

3

される樹脂である。

ここで、使用し得る二価フェノールとしてはビスフェノール類が好ましく、とくに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましい。また、ビスフェノールAの一部又は全部を他の二価フェノールで置換したものであってもよい。ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、例えば、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルのような化合物又はビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンのようなハロゲン化ビスフェノール類をあげることができる。これら二価フェノールのホモポリマー又は2種以上のコポリマー若しくはブレンド物であってもよい。更には、多官能性芳香族化合物を二価

5

該熱可塑性樹脂成形体が、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂から選ばれる1種又は2種以上の樹脂成形体であり、かつ、該プラズマ重合膜が、テトラフルオロエチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、塩化ビニル、塩化ビニリデンから選ばれる1種又は2種以上をモノマーとするプラズマ重合膜であることを特徴とする。

まず、本発明の熱可塑性樹脂成形体は、機械的特性が優れ、成形加工が比較的良好な、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂から選ばれる1種又は2種以上の熱可塑性樹脂の成形体である。

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂は、溶剤法、すなわち、塩化メチレン等の溶剤中で、公知の酸受容体、分子量調整剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応によって製造される樹脂、又は、二価フェノールとジフェニルカーボネートとのカーボネート前駆体とのエステル交換反応によって製造

4

フェノール及び/又はカーボネート前駆体と反応させた熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

用いるポリカーボネート樹脂は、機械的強度及び成形性の点からして、その粘度平均分子量は10,000~100,000ものが好ましく、とくに20,000~40,000のものは好適である。

本発明に使用されるスチレン系樹脂としては、以下のものがあげられる。

すなわち、(A)一般用ポリスチレン(GPPS)として知られるスチレン単独重合体；(B)スチレン以外の他のモノマー、例えば α -メチルスルホン、 α -クロルスチレンのようなスチレン誘導体、アクリロニトリル、 α -メチルアクリロニトリル、無水マレイン酸などとスチレンとの共重合体；(C)上記のような他のモノマーとスチレンとを合成ゴムの共存下で重合した共重合体；(A),(B),(C)の各樹脂と合成ゴムとの混合物を例示することができる。これらのスチレン系樹脂は、メルトインデックス(MI)が0.3~5.0g/10分の流動性をもつ

6

ものが好適である。

本発明に使用されるポリオレフィン系樹脂としては、以下のものがあげられる。すなわち、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の α -オレフィンの単独重合体；エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等のエチレン又はプロピレンと他の不飽和モノマーとの共重合体；塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン；などである。

上記した熱可塑性樹脂をそれぞれ単独で、又は2種以上を適宜に用い、これらに射出成形、中空成形、真空成形等の熱成形法を適用して、フィルム、シートその他、所望する形状に成形する。このようにして成形された成形体は、食器包装容器、薬品容器その他、例えば、ヘルメット、家電製品ハウジング、カメラボディ、メッキ製品の基体、光メモリディスクなどにも適用できる。

本発明にかかるプラズマ重合膜の原料モノマーとしては、テトラフルオロエチレン、アクリロニ

7

形成に先だって、上記した熱可塑性樹脂成形体表面を活性化させるため、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスのプラズマ中でイオン bombard を行ない、成形体表面に前処理を施すことが好ましい。

次に、プラズマ重合にあたっては、反応器内に前処理を施した熱可塑性樹脂成形体をセットし、上記したモノマーからなるガスを反応器内に所定の流量で供給し、高周波、マイクロ波、低周波のいずれかの周波数により所定出力でグロー放電させ、モノマーを低温プラズマ重合させる。グロー放電を所定時間行なうことにより、成形体の放電域に接する面上には重合膜が形成される。この場合、成形体の全体又は一部分に重合膜を形成させることができる。

プラズマ重合の際の重合条件は、成形体の種類、用途、要求される性能、使用するモノマーの種類により適宜選択されるが、温度は常温～60℃；圧力は0.1～10mmHg好ましくは0.2～5mmHg；放電時間は1～10分；の範囲にするとよ

トリル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、塩化ビニル、塩化ビニリデンから選ばれる1種又は2種以上のものをあげることができる。

上記したモノマーを使用して、上記した成形体にプラズマ重合膜を被覆させた場合、いずれのモノマーを使用しても、ガスバリアー性は向上するが、各モノマーにより発揮される効果が異なるので、以下モノマーごとに示す。

まず、テトラフルオロエチレンを用いた場合には、ガスバリアー性、非透湿性、耐薬品性、耐摩耗性が向上し、アクリロニトリルを用いた場合には、ガスバリアー性、非透湿性が向上し、アクリル酸を用いた場合には、ガスバリアー性、成形体との接着性が向上する。また、メタクリル酸メチルを用いた場合には、ガスバリアー性、耐候性が、塩化ビニル、塩化ビニリデンを用いた場合には、ガスバリアー性、耐候性が、それぞれ向上する。

本発明のプラズマ重合膜被覆熱可塑性樹脂成形体の製造にあたっては、まず、プラズマ重合膜の

8

い。放電用電源の周波数及び出力は、それぞれ、高周波放電の場合、通常13.56MHz、10～200W；マイクロ波放電の場合、2450MHz、100～5000W；低周波放電の場合、0.1～20kHz、10～200Wにするとよい。このうち、高周波放電は重合膜が均一に形成される点からして好適である。尚、雰囲気ガス中には、He、Ar、N₂などの不活性ガスが共存しているのが好ましい。

重合膜の膜厚は、成形体の用途等により適宜決定されるが、通常は100Å～10μmの範囲である。

【発明の実施例】

実施例1～17

熱可塑性樹脂成形体として以下のものを用意した。すなわち、PC板：粘度平均分子量が28000のポリカーボネート樹脂を射出成形法により厚さ2mmの板に成形したもの、LDPEフィルム：密度0.910でMI 0.5g/10分の低密度ポリエチレンからなる厚さ20μmのフィルム、HDPEフィルム：密度0.945でMI 0.1g/10分の高密度ポリエチレンから

なる厚さ15 μ mのフィルム、PPフィルム：密度0.910でMI 7.0g/10分のポリプロピレンからなる厚さ40 μ mのフィルム、GPPS板：分子量250の一般用ポリスチレンを射出成形法により厚さ2mmの板に成形したものである。

モノマーとして以下のものを用意した。すなわち、テトラフルオロエチレン(TFE)、アクリロニトリル(AN)、アクリル酸(AA)、メタクリル酸メチル(MMA)、塩化ビニル(VC)、塩化ビニリデン(VDC)である。

熱可塑性樹脂成形体を低温高周波プラズマ装置の反応器内に設置し、反応器内の圧力を 10^{-3} mmHgに減圧した。次に、アルゴンガスを反応器内に供給し、反応器内の圧力を0.05mmHgに維持して、常温で13.56MHzの高周波電源により出力60Wで10分間放電を行ない成形体表面を活性化させて前処理を行なった。次に、表に示す如き成形体とモノマーの組合せにより、表に示す如きプラズマ重合条件でプラズマ重合を行なった。尚、実施例18ではTFEとMMAを1対1の割合で混合したものを使用

した。得られた各重合膜の膜厚、酸素透過量、水蒸気透過量の測定及びテーパー摩耗試験を下記の仕様で行なった。

重合膜膜厚：反射型位相差顕微鏡で測定。

酸素透過量：ASTM D-1434-66に準拠。温度40℃、湿度90%、24時間、厚さ100 μ mに換算して表示。

水蒸気透過量：JIS Z0208に準拠。厚さ100 μ mに換算して表示。

テーパー摩耗試験：ASTM D-1044-73に準拠。摩耗輪CS-10を使用し荷重500gでテーパー摩耗回数100回行なった後のヘイズを測定。

比較例1～5

成形体をプラズマ重合膜で被覆しない場合の酸素透過量、水蒸気透過量、テーパー摩耗試験のヘイズを測定して表に示した。

	成形体	プラズマ重合条件				重合膜厚 (μ)	試験結果			
		モノマー 種	モノマー 濃度 (cc/分)	出力 (W)	放電時間 (分)		酸素透過量 (cc/ m^2)	水蒸気 透過量 (g/ m^2)	酸素 透過量 (μ)	モノマー 消費 率(%)
実施例1	PC板	TFE	5	50	1	0.06	200	10	22	22
実施例2	"	"	"	"	2	0.13	150	4	18	18
実施例3	"	AN	"	"	1	0.13	200	25	38	38
実施例4	"	"	"	"	2	0.24	105	14	35	35
実施例5	"	AA	"	100	1	0.80	40	21	39	39
実施例6	"	MMA	"	50	3	0.12	55	23	24	24
実施例7	"	VC	3	120	2	0.71	47	22	-	-
実施例8	"	VDC	3	50	1	0.57	20	22	-	-
比較例1	"	-	-	-	-	-	1180	43	40	40
実施例9	LDPEフィルム	TFE	5	50	1	0.08	600	18	-	-
実施例10	"	AN	"	100	1	0.10	700	20	-	-
比較例2	"	-	-	-	-	-	6500	35	-	-
実施例11	HDPEフィルム	TFE	5	50	1	0.08	300	12	-	-
実施例12	"	AN	"	100	1	0.10	340	15	-	-
比較例3	"	-	-	-	-	-	2500	20	-	-
実施例13	PPフィルム	TFE	5	50	1	0.08	400	15	-	-
実施例14	"	AN	"	100	1	0.10	450	18	-	-
比較例4	"	-	-	-	-	-	3500	25	-	-
実施例15	GPPS板	TFE	3	100	2	0.05	180	15	-	-
実施例16	"	TFE・MMA	"	50	"	0.11	120	11	21	21
実施例17	"	AN	"	100	"	0.12	190	23	-	-
比較例5	"	-	-	-	-	-	1350	35	-	-

〔発明の効果〕

以上から明らかなように、本発明のプラズマ重合膜被覆熱可塑性樹脂成形体は、酸素、窒素、炭酸ガス、水素、ヘリウム等のガスバリアー性、非透湿性、有機溶剤、ガソリン、灯油等液体の遮断性が優れている。更に本発明品は、耐摩耗性が優れ、重合膜と成形体の接着が強固である。しかも、反応速度が大きいプラズマ重合によるため製造が容易であり生産性が高い。

以上のような優れた性能を有するため、本発明品は、包装用フィルム、各種の容器、シート、家電製品や自動車分野における各種の部品等適用分野が広く、産業界に資するところ大である。